

# 二氯卡宾与苯环加成反应机理的量化研究

李秉朝, 武卫荣

(济宁学院化学系, 山东曲阜 273155)

**摘要:** 用限制的 Hartree-Fock 从头算分子轨道理论研究了单重态二氯卡宾与苯的环加成反应机理, 采用 HF/3-21G\*方法计算了势能面上各驻点的构型参数、振动频率和能量。结果表明, 该反应途径由两步组成: (I) 两反应物 ( $R_1+R_2$ ) 首先生成一复合物 (CM), 它是一无势垒的放热反应, 放出的能量为  $5.70 \text{ kJ mol}^{-1}$ ; (II) 复合物 (CM) 经过渡态 (TS) 异构化为产物 (P), 其势垒为  $78.93 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。

**关键词:** 二氯卡宾; 苯; 环加成反应; 势能面

**中图分类号:** O641    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1006-0375(2007)05-0007-04

卡宾在有机合成上作为一种重要的试剂, 多年来一直倍受人们的关注<sup>[1-6]</sup>。有关卡宾与 C=C、C=N 和 C=S 等多重键的反应机理以及卡宾的插入反应机理, 目前已有了一些系统的报道<sup>[7]</sup>, 但该类报道主要是针对卡宾及其卤代物与非芳香族化合物的环加成反应。关于卤代卡宾与芳香族化合物的环加成反应机理还未见文献报道。为了探讨卤代卡宾与芳香族化合物环加成反应机理, 本文在文献[8]研究的基础上选择了二氯卡宾与苯为理论模型, 对它们的环加成反应机理进行研究, 所得结果对进一步研究卤代卡宾与芳香族化合物环加成反应的机理有一定的参考价值。

## 1 计算方法

采用限制的 Hartree-Fock 从头算方法, 利用 Gaussian98 程序<sup>①</sup>, 在 HF/3-21G\*基组水平上对反应势能面上各驻点的构型进行全参数优化, 对各构型的能量均进行零点能校正, 对于各平衡构型和过渡态构型的真伪均通过振动分析进一步确认, 对于过渡态的属性通过内禀反应坐标<sup>[9,10]</sup>(IRC) 的计算而确定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应热的计算及反应途径的得出

理论计算表明, 二氯卡宾 ( $R_1$ ) 的基态是单重态, 它在与苯 ( $R_2$ ) 的环加成反应中所形成的复合物 (CM)、过渡态 (TS)、环加成产物 (P) 的构型参数见图 1, 各构型的能量见表 1。

经振动分析得过渡态(TS)的唯一虚频率为  $357.6i$ , 从而可以确定该过渡态是真正的过渡态。根据 TS 步长为  $0.1 \text{ amu}^{-1/2}\text{bohr}$  的内禀反应坐标 (IRC) 计算所得的初始平衡构型的进一步优化可知, 过渡态 TS 连接着 CM 与 P。

收稿日期: 2007-04-13

作者简介: 李秉朝(1957-), 男, 山东济宁人, 副教授, 学士, 研究方向: 理论化学

① Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 98 [M]. Pittsburgh: Gaussian Inc, 1998.

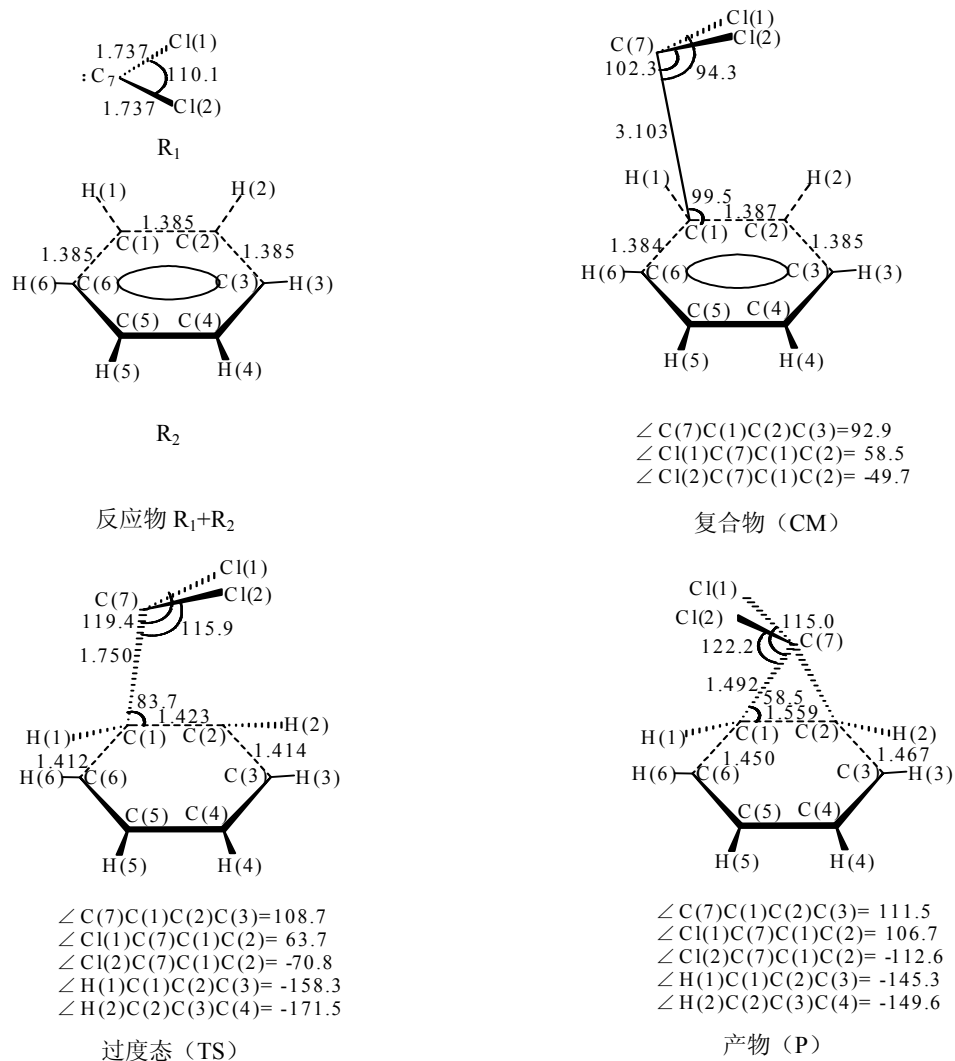


图1 HF/3-21G\*下反应物、复合物、过渡态及产物的构型参数和原子编号示意图(键长/0.1nm, 键角/°)

Figure 1 The geometrical parameters and the atomic numbering for the reactions, compound, transition and product at HF/3-21G\* level.

表1 反应物(R<sub>1</sub>+R<sub>2</sub>)、复合物(CM)、过渡态(TS)、产物(P)的电子结构能、零点能、总能量和相对能量(HF/3-21G\*)

Table 1 The electronic structure energies, zero-point energies, total energies and relative energies for the reactions, compound, transition and product at HF/3-21G\* level.

物种	电子结构能/a.u	零点能/a.u	总能量/a.u	相对能量/kJ·mol <sup>-1</sup>
R <sub>1</sub> +R <sub>2</sub>	-1181.52325	0.11242	-1181.47083	0.0
CM	-1181.52620	0.01753	-1181.50867	-5.70
TS	-1181.49779	0.11485	-1181.38294	73.23
P	-1181.58171	0.11817	-1181.46354	-138.39

根据表1, 反应的势能面示于图2. 由该图可以比较直观地看到该反应由两步组成: (I) 两反应物(R<sub>1</sub>+R<sub>2</sub>)首先生成了一复合物(CM), 它是一无势垒的放热反应, 放出的能量为5.70 kJ·mol<sup>-1</sup>; (II) 复合物(CM)经过渡态(TS)异构化为产物(P), 其势垒为78.93 kJ·mol<sup>-1</sup>. 由于该反应

的势垒为  $78.93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 过渡态 (TS) 的能量比两反应物的能量高  $73.23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 这一能量难以由生成复合物 (CM) 放出的  $5.70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  能量来补偿, 故该反应将是一个不容易进行的反应.

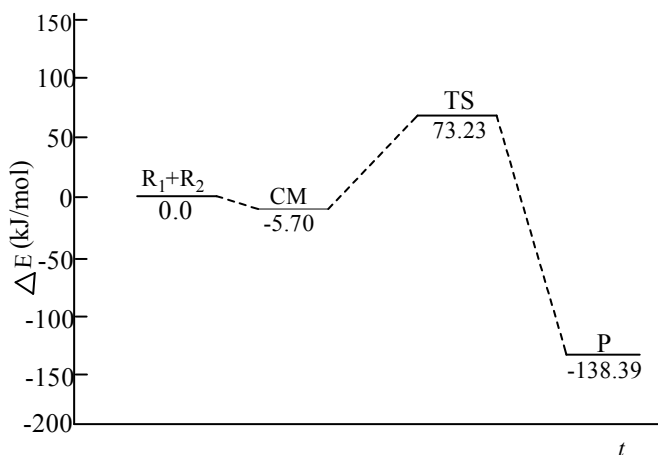


图2 在 HF/3-21G\*水平下二氯卡宾与苯环加成反应的势能面

Figure 2 The potential energy surface for the cycloaddition reaction between  $\text{CCl}_2$  and  $\text{C}_6\text{H}_6$  at HF/3-21G\*level

## 2.2 反应机理的研究

该反应的反应机理可借助于分子轨道图 (见图 3) 和图 1 进行分析: 根据对称性匹配条件, 在反应过程中, 由于卡宾中 C(7) 的 p 空轨道与苯的成键  $\pi$  轨道之间发生了弱成键作用, 从而首先生成了一复合物 (CM), 随着复合物 (CM) 中 C(7)-C(1) 键的逐渐变短, 在 C(7) 与 C(1) 间逐渐形成了  $\pi \rightarrow p$  授受键. 在过渡态 (TS) 后, C(7) 与 C(1) 间的  $\pi \rightarrow p$  授受键转向了 C(7) 与 C(2) 间成键, C(7) 上的  $\sigma$  孤对电子与 C(2) 端的反键  $\pi^*$  空轨道形成了  $\sigma \rightarrow \pi^*$  授受键, 从而使复合物 (CM) 经过过渡态 (TS) 生成了环加成产物 (P). 在环加成产物 (P) 中, 存在着 C(7)  $\rightarrow$  C(1)  $\rightarrow$  C(2)  $\rightarrow$  C(7) 的  $\sigma \rightarrow \pi^* \rightarrow \pi \rightarrow \pi \rightarrow p$  环形电子流, 这是导致环加成产物 (P) 能够稳定存在的主要原因.

另由图 1 可知, 苯的 C(1)-C(2) 键长为  $0.1385 \text{ nm}$ , 在反应过程中其逐渐拉长, 形成过渡态 (TS) 后变为  $0.1423 \text{ nm}$ , 而在环加成产物 (P) 中为  $0.1559 \text{ nm}$ , 在反应过程中, C(1)-C(2) 键长逐渐拉长, 从而完成了环加成反应.

## 3 结论

根据 HF/3-21G\*水平下得到的单重态二氯卡宾与苯环加成的势能面可以预言, 单重态二氯卡宾与苯环加成反应途径由两步组成: (I) 二氯卡宾与苯首先生成了一复合物 (CM), 它是一无势垒的放热反应, 放出的能量为  $5.70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; (II) 复合物 (CM) 经过过渡态 (TS) 异构化为产物 (P), 其势垒为  $78.93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

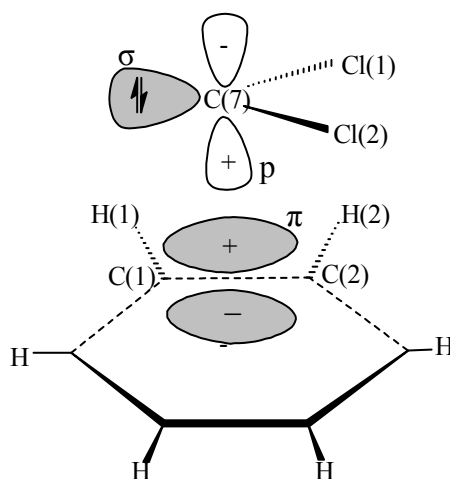


图3 二氯卡宾与苯的前线分子轨道图

Figure 3 MO symmetry-adaptation of  $\text{CCl}_2$  and  $\text{C}_6\text{H}_6$

## 参考文献

- [1] Houk K N, Rondan N G, Cielo S, et al. Theoretical studies of the structures and reactions of substituted carbonyl ylides [J]. *J Am Chem Soc*, 1980, 102: 1504-1512.
- [2] Keating A E, Singleton D A, Singleton D A, et al. Experimental Proof of the Non-Least-Motion Cycloadditions of Dichlorocarbene to Alkenes: Kinetic Isotope Effects and Quantum Mechanical Transition States [J]. *J Am Chem Soc*. 1999, 121(16): 3933-3938.
- [3] 丁涪江. 过渡金属正离子和卡宾配合物成键特征的理论分析[J]. *化学学报*, 2003, 61(2): 161-165.
- [4] 黄锦敏, 梁红丽, 韦师, 等. 相转移催化下二氯卡宾与环己酮反应的研究[J]. *化学工程师*, 2003, (6): 4-5.
- [5] 卢秀慧, 王沂轩, 邓从豪. 二氯卡宾与甲醛环加成反应的理论研究[J]. *物理化学学报*, 1998, 14(9): 784-788.
- [6] 卢秀慧, 王沂轩, 邓从豪. 二氟卡宾与甲醛环加成反应的量子化学研究[J]. *化学物理学报*, 1999, 12(2): 165-169.
- [7] 王勇, 李浩然, 王从敏, 等. 单重态二溴卡宾和甲醛环加成反应的量化研究[J]. *物理化学学报*, 2004, 20(11): 1339-1344.
- [8] 武卫荣, 王玉芝, 于海滨, 等. 卡宾与苯环加成反应机理的理论研究[J]. *济南大学学报*, 2005, 19(2): 110-112.
- [9] Fukui K. A formulation of the reaction coordinate [J]. *J Phys Chem*, 1970, 74(23): 4161-4163.
- [10] Sana M, Reckinger G, Leroy G. An internal coordinate invariant reaction pathway [J]. *Teoret Chim Acta*, 1981, 58: 145-153.

## Quantum Chemical Study on the Cycloaddition Reaction of Dichlorocarbene and Benzene

LI Bingchao, WU Weirong

(Department of Chemistry, Jining college, Qufu, China 273155)

**Abstract:** The mechanism of cycloaddition reaction between singlet dichlorocarbene and benzene has been investigated by using ab initio MO theory of the restricted Hartree-Fock with HF/3-21G\* method. The geometrical parameters, vibrational frequencies and energies have been calculated for the involved stationary points on the potential energy surface. The results show that this reaction proceeds via two steps: (I) Two reactant first form a compound (CM), which is a free energy barrier exothermal reaction of  $5.70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . (II) The Compound (CM) isomerizes to a product (P) via a transition state (TS), in which the energy barrier is  $78.93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Key words:** Dichlorocarbene; Benzene; Cycloaddition reaction; Potential energy surface

(编辑: 王一芳)